

JP 2003-137946

(54) METHOD OF PRODUCING GRAFT POLYMER AND METHOD OF PRODUCING IMPACT RESISTANT RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an impact resistance improver simply and with high industrial productivity and an impact resistant resin having good impact resistance and appearance and therefore a high commodity value by compounding the improver into a styrene resin or an acrylic resin.

SOLUTION: This method of producing a graft polymer is, in a method of at least a radical-polymerizable monomer selected from the group consisting of an aromatic vinyl, a vinyl cyanate, and an alkyl (meth)acrylate is graft polymerized in the presence of an organopolysiloxane compounded rubber latex, the organopolysiloxane compounded rubber is prepared by emulsifying a silane compound with water in the presence of an emulsifier, then by emulsion polymerizing it using an acid catalyst, and has an average particle diameter in the range of 50-200 nm and a viscosity at 25°C after extraction of not lower than 10,000 mPa.s.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-137946  
(P2003-137946A)

(43) 公開日 平成15年5月14日 (2003.5.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 291/02		C 0 8 F 291/02	4 J 0 0 2
C 0 8 L 51/00		C 0 8 L 51/00	4 J 0 2 6
101/00		101/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2001-338245 (P2001-338245)	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成13年11月2日 (2001.11.2)	(72) 発明者	刀棚 宏司 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学工業株式会社高砂工業所内
		(72) 発明者	矢内 信一 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学工業株式会社高砂工業所内
		(72) 発明者	宮武 信雄 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学工業株式会社高砂工業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム変性樹脂およびそれを含有する熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物を与える改質剤をえる。

【解決手段】 改質剤として (A) ラテックス状シリコンゴム好ましくは1~90重量% (固形分) と (B) ラテックス状アクリル系中空ゴム好ましくは99~100重量% (固形分) の存在下にビニル系単量を重合させるにあたり、その重合開始前、または重合中に重合体粒子を凝集共肥大化させて得られるゴム変性樹脂を使用し、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル等の熱可塑性樹脂の改質を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)ラテックス状シリコンゴムと  
(B)ラテックス状アクリル系中空ゴムの存在下にビニル系単量体を重合させるにあたり、該重合開始前、または重合中に粒子を凝集共肥大化させて得られるゴム変性樹脂。

【請求項2】 ラテックス状シリコン(固形分)量が1~90重量%、ラテックス状アクリル系中空ゴム(固形分)量が99~10重量%である請求項1記載のゴム変性樹脂。

【請求項3】 全ラテックス状ゴム40~98重量部(固形分)の存在下にビニル系単量体2~60重量部(合計量が100重量部)を重合させてなる請求項1または2記載のゴム変性樹脂。

【請求項4】 ビニル系単量体が、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、ハロゲン化ビニル単量体、(メタ)アクリル酸および(メタ)アクリル酸エステル単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1、2または3記載のゴム変性樹脂。

【請求項5】 請求項1、2、3または4記載のゴム変性樹脂0.1~150重量部と熱可塑性樹脂100重量部とからなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、HIPS樹脂、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、又はポリフェニレンエーテルである請求項5記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゴム変性樹脂および耐衝撃性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂にゴム成分を含むゴム変性樹脂を配合して耐衝撃性を向上させることは、従来から広く行われている。

【0003】ゴム成分としては、できるだけガラス転移温度(T<sub>g</sub>)の低いものを用いることが耐衝撃性を発現させるのに有利であるといわれている。実際、T<sub>g</sub>が-50℃前後のポリアクリル酸ブチルゴム成分で変性した樹脂を配合した樹脂組成物よりも、T<sub>g</sub>が-80℃程度と低いポリブタジエン系ゴム成分で変性した樹脂を配合した樹脂組成物、たとえばアクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体樹脂(ABS樹脂)を配合した方が耐衝撃性にすぐれる。

【0004】ゴムのT<sub>g</sub>の低さという点では、ポリオルガノシロキサン(以下、シリコンともいう)ゴム、た

とえばポリジメチルシロキサンゴムはT<sub>g</sub>が-120℃前後であることから、シリコンゴム成分を含むゴム変性樹脂を利用することができればポリブタジエン系ゴム成分を含むものに比べてさらに高い耐衝撃性を期待することができる。

【0005】また、耐候性においてもシリコンゴムはポリアクリル酸ブチルゴムやポリブタジエン系ゴムに比べてすぐれるため有利になる。

【0006】このようなことから、近年、シリコンゴムやシリコンゴムを含む複合ゴムを導入した樹脂を用いる検討が広く行われている。

【0007】たとえば、特開平4-100812号公報には、シリコンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分とが相互に分離できないように絡み合った構造を有する複合ゴムに、ビニル系単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体を用いることが記載されている。また、特開平11-100481号公報にはシリコンゴム粒子とアクリルゴム粒子とを凝集共肥大してえられたゴムに、ビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体を用いることが記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記ゴムを用いたグラフト共重合体を耐衝撃性改質剤として用いると、従来のゴムを用いた場合に比べて耐衝撃性は改善されるが、実用レベルでは未だ満足されるものではない。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題に対して鋭意検討を重ねた結果、シリコンゴムラテックスとアクリル系中空ゴムラテックスの存在下にビニル系単量体を重合させるにあたり、該重合開始前または重合中にラテックス中の粒子を凝集共肥大化させることにより、新規なゴム変性樹脂を製造しうること、および該ゴム変性樹脂を熱可塑性樹脂に配合するとにより耐衝撃性が極めて良好な熱可塑性樹脂組成物がえられることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(A)ラテックス状シリコンゴムと(B)ラテックス状アクリル系中空ゴムの存在下にビニル系単量体を重合させるにあたり、該重合開始前、または重合中に粒子を凝集共肥大化させて得られるゴム変性樹脂(請求項1)、ラテックス状シリコン(固形分)量が1~90%(重量%を表す。以下同様)、ラテックス状アクリル系中空ゴム(固形分)量が99~10%である請求項1記載のゴム変性樹脂(請求項2)、全ラテックス状ゴム40~98部(重量部を表す。以下同様)(固形分)の存在下にビニル系単量体2~60部(合計量が100部)を重合させてなる請求項1または2記載のゴム変性樹脂(請求項3)、ビニル系単量体が、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、ハロゲン化ビニル単量体、(メタ)アクリル酸および(メタ)アクリル酸エス

テル単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1、2または3記載のゴム変性樹脂（請求項4）、請求項1、2、3または4記載のゴム変性樹脂0.1～150部と熱可塑性樹脂100部とからなる熱可塑性樹脂組成物（請求項5）、および前記熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、HIPS樹脂、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、又はポリフェニレンエーテルである請求項5記載の熱可塑性樹脂組成物（請求項6）、に関する。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明のゴム変性樹脂は、ラテックス状シリコーンゴム（A）とラテックス状アクリル系中空ゴム（B）の存在下にビニル系単量体を重合させるにあたり、該重合開始前または重合中にラテックス中の粒子を凝集共肥大化させたものである。すなわち、該ゴム変性樹脂は、（1）シリコーンゴム粒子とアクリル系中空ゴム粒子が凝集共肥大した粒子にビニル系単量体がグラフト重合したグラフト共重合体粒子、または（2）シリコーンゴムにビニル系単量体がグラフト重合したグラフト共重合体粒子（シリコーンゴムにグラフト活性点がないばあい、シリコーンゴムとビニル系重合体が物理的に共存した粒子）とアクリル系中空ゴムにビニル系単量体がグラフト重合したグラフト共重合体粒子（アクリル系中空ゴムにグラフト活性点がないばあい、アクリル系中空ゴムとビニル系重合体が物理的に共存した粒子）が凝集共肥大した粒子を含有した樹脂である。

【0011】本発明のゴム変性樹脂は、耐衝撃性改良剤として用いた場合、本発明において凝集共肥大化させずにえられたゴム変性樹脂あるいはシリコーンゴムと中空化されていないアクリル系ゴムを用いて凝集共肥大化して得られたゴム変成樹脂を耐衝撃性改良剤として用いた場合よりも、耐衝撃性改良効果に優れるという特徴を有する。

【0012】なお、本発明におけるシリコーンゴムとは、ゴム弾性を有するポリオルガノシロキサンゴム、すなわち通常のシリコーンゴム、該シリコーンゴムとシリコーン（ポリオルガノシロキサン）セグメントを含有しない有機重合体（たとえば、アクリル酸ブチル重合体ゴム、ブタジエン重合体ゴム、スチレン重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体など）とからなる変性シリコーンゴムなどを示す。さらに変性シリコーンゴムとは、該シリコーンゴムとシリコーンセグメントを含有しない有機重合体を化学結合させた変性シリコーンゴム、該シリコーンゴムとシリコーンセグメントを含有しない

有機重合体との間に絡み合いを有する変性シリコーンゴム、該シリコーンゴムとシリコーンセグメントを含有しない有機重合体との間に絡み合いなどなく、単に共存させた変性シリコーンゴムなどを示す。また、本発明における、アクリル系中空ゴムのアクリル系とは、ゴムを構成する単位中において（メタ）アクリル系単量体単位の割合が50%以上、さらには60%以上であることを示す。また、中空ゴムとは旧来のゴム粒子が粒子全体をゴム成分で形成されているのとは異なり、ゴム粒子の内部にゴム成分非充填部を有するものである。

【0013】前記ラテックス状シリコーンゴム（A）に含まれるシリコーンゴム粒子の大きさとしては、平均粒子径10～200nm、さらには20～150nmであるのが後述する凝集共肥大化操作によって共肥大化させやすい点から好ましい。

【0014】また、前記シリコーンゴム粒子に含まれる溶剤不溶分量（ゲル含有量：サンプルを室温でトルエンに24時間浸漬し、12000rpmで1時間遠心分離したときのトルエン不溶分の重量分率）は0～100%、さらには40～100%であるのが、衝撃強度の発現の面から好ましい。

【0015】さらに、前記シリコーンゴム粒子に含まれるシリコーン（ポリオルガノシロキサン）成分の割合としては、特別な限定はないが、50%以上、さらには60%以上であるのが耐衝撃性の発現の点から好ましい。上限は100%である。

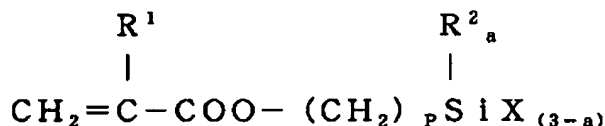
【0016】前記シリコーンゴムの具体例としては、ジメチルシロキサンゴム、アクリル酸ブチルゴムとジメチルシロキサンゴムとの間に化学結合を有する変性シリコーンゴム、アクリル酸ブチルゴムとジメチルシロキサンゴムとの間に絡み合いを有する変性シリコーンゴム、アクリル酸ブチルゴムとジメチルシロキサンゴムとの間に絡み合いなどなく、単に共存している変性シリコーンゴム、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体とジメチルシロキサンゴムとの間に化学結合を有する変性シリコーンゴム、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体とジメチルシロキサンゴムとの間に絡み合いを有する変性シリコーンゴム、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体とジメチルシロキサンゴムとの間に絡み合いなどなく、単に共存している変性シリコーンゴムなどがあげられる。

【0017】ラテックス状シリコーンゴム（A）としては、通常、固形分濃度（120℃、1時間の乾燥後測定）10～50%のものが使用され、さらには20～40%のものが後述する共肥大化操作で粒子径制御がし易いという点から好ましい。

【0018】前記ラテックス状シリコーンゴム（A）は、たとえばオルガノシロキサン、必要に応じて使用される架橋剤、グラフト交叉剤、さらにはこれら以外のオルガノシランなどからなるシリコーンゴム形成成分を主成分として用いて乳化重合することにより得られる。

【0019】前記オルガノシロキサンは、シリコーンゴム鎖の主骨格を構成する成分であり、直鎖状または環状のものが使用可能である。これらのなかでも乳化重合系への適用可能性および経済的な点から環状オルガノシロキサンが好ましい。その具体例としては、たとえばヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)、テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン(D7)、ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサン(D8)などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。特に、D4、D3～D7の混合物もしくはD3～D8の混合物は経済的な面で有利であり好ましく用いられる。

【0020】前記架橋剤は、前記オルガノシロキサンと共重合してシリコーンゴム中に架橋構造を導入してゴム弾性を発現するための成分であり、その具体例としては、たとえばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリエトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシラン、ブチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシランなど4官能あるいは3官能のアルコキシ



(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^2$ は炭素数1～6の1価の炭化水素基、 $\text{X}$ は炭素数1～6のアルコキシ基、 $a$ は0、1または2、 $p$ は1～6の整数を示す)

シラン化合物があげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのなかで炭素数2～8の1価の炭化水素基を有するものは、アクリル系中空ゴム成分との親和性を付与して耐衝撃性の発現を調整するのに好ましく用いられる。

【0021】前記グラフト交叉剤は、分子内に重合性不飽和結合またはメルカプト基を有する反応性シラン化合物などであり、前記オルガノシロキサンや前記架橋剤などと共重合することにより、共重合体の側鎖または末端に重合性不飽和結合またはメルカプト基を導入するための成分である。前記重合性不飽和結合またはメルカプト基は後述するビニル系単量体のグラフト活性点になる。また、前記重合性不飽和結合またはメルカプト基はラジカル重合開始剤を用いてラジカル反応させたばあい架橋点にもなる。なお、ラジカル反応によって架橋させたばあいでも、一部はグラフト活性点として残るのでグラフトは可能である。

【0022】前記分子内に重合性不飽和結合を有する反応性シラン化合物の具体例としては、たとえば一般式

(1) :

【0023】

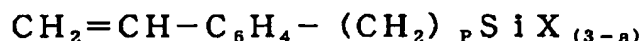
【化1】



で表わされる反応性シラン化合物、一般式(2) :

【0024】

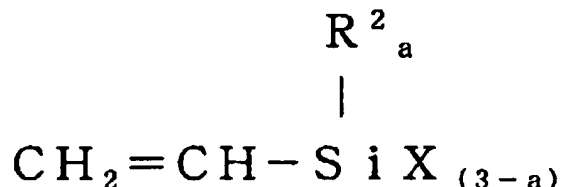
【化2】



(式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ 、 $p$ は一般式(1)と同様)で表わされる反応性シラン化合物、一般式(3) :

【0025】

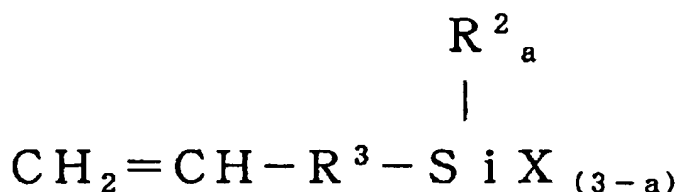
【化3】



(式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ は一般式(1)と同様)で表わされる反応性シラン化合物、一般式(4) :

【0026】

【化4】



(式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ は一般式(1)と同様、 $\text{R}^3$ は炭素

数1～6の2価の炭化水素基を示す)で表わされる反応

性シラン化合物などがあげられる。

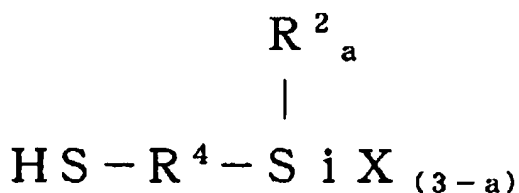
【0027】一般式(1)～(4)の $R^2$ の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基などがあげられ、Xの具体例としては、たとえばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基などがあげられる。また、一般式(4)の $R^3$ の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などがあげられる。

【0028】一般式(1)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえば $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジプロポキシメチルシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどがあげられる。一般式(2)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばp-ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、p-ビニルフェニルトリメトキシシラン、p-ビニルフェニルトリエトキシシラン、p-ビニルフェニルジエトキシメチルシランなどがあげられる。一般式(3)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどがあげられる。一般式(4)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばアリルメチルジメトキシシラン、アリルメチルジエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシランなどがあげられる。これらのなかでは一般式(1)、または一般式(3)で表される単量体が経済性および反応性の点から好ましく用いられる。

【0029】一方、分子内にメルカプト基を有する反応性シラン化合物の具体例としては、一般式(5)：

【0030】

【化5】



(式中、 $R^2$ 、a、Xは前記と同様、 $R^4$ は炭素数1～18のアルキレン基などの2価の有機基を示す)で示すで表される反応性シラン化合物などがあげられる。前記ア

ルキレン基の具体例としては、たとえばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などがあげられる。

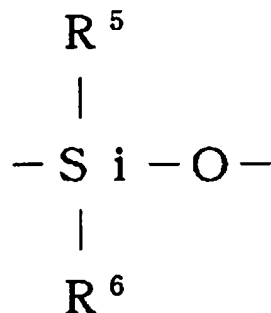
【0031】一般式(5)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばメルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルジメトキシメチルシランなどがあげられる。

【0032】なお、反応性シラン化合物がトリアルコキシシラン型であるものは、グラフト交叉剤兼架橋剤として使用しうる。

【0033】前記架橋剤、前記グラフト交叉剤以外のオルガノシランは、アクリル系中空ゴム成分との親和性を付与するためのものであり、一般式(6)：

【0034】

【化6】



(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ はメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基などの炭素数1～10の1価の炭化水素基であり、 $R^5$ 、 $R^6$ は同時にメチル基にならなければ、同じでもよく異なってもよい)で表される構造単位を有するものがあげられる。一般式(6)の構造単位を有するオルガノシランの具体例としては、たとえばメチルブチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、メチルオクチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。なお、オルガノシロキサン、前記架橋剤、前記グラフト交叉剤として、一般式(6)の構造単位を有するものを使用したばあいには、該オルガノシランは用いなくてもよい。

【0035】これらのオルガノシロキサン、架橋剤、グラフト交叉剤およびその他のオルガノシランの使用割合は、通常シリコーンゴムラテックスのシリコーン(ポリオルガノシロキサン)ゴム成分中オルガノシロキサン59.9～99.9%、さらには70～99%、架橋剤0～40%、さらには0.5～20%、グラフト交叉剤0～40%、さらには0.5～20%、その他のオルガノシラン0～40%、さらには0～29%であり、これらの合計が100%になるように使用されることが好ましい。なお、架橋剤、グラフト交叉剤は同時に0%になることはなく、いずれかは0.1%以上使用するのが好ましい。前記オルガノシロキサン単位の割合があまりにも

少ないばあいには、ゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低くなり、また、あまりにも多いばあいには、架橋剤、グラフト交叉剤およびその他のオルガノシランの量が少なくなりすぎて、これらを使用する効果が発現されにくくなる傾向にある。また、前記架橋剤あるいは前記グラフト交叉剤の割合があまりにも少ないばあいには、耐衝撃性の発現効果が低くなり、また、あまりにも多いばあいにもゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低くなる傾向にある。なお、その他のオルガノシランは、任意成分であり、アクリル系中空ゴム成分との親和性を付与して耐衝撃性の発現効果を調整することができるが、コストアップにつながるので、コスト、物性バランスを考慮して使用するのが好ましい。

【0036】前記ラテックス状シリコーンゴム(A)は、たとえばオルガノシロキサン、必要に応じて用いられる架橋剤およびグラフト交叉剤、さらにはこれら以外のオルガノシランからなるシリコーンゴム形成成分を乳化剤の存在下で機械的剪断により水中に乳化分散して酸性状態で重合する方法により製造されうる。このばあい、機械的剪断により数 $\mu\text{m}$ 以上の乳化液滴を調製したばあい、重合後にえられるシリコーンゴム粒子の平均粒子径は使用する乳化剤の量により20~400nmの範囲で制御することができる。また、えられる粒子径分布の変動係数(100×標準偏差/平均粒子径(%))は70%以下を得ることができる。

【0037】また、100nm以下で粒子径分布の狭いシリコーンゴムを製造するばあい、多段階で重合することが好ましい。たとえば前記シリコーンゴム形成成分、水および乳化剤を機械的剪断により乳化してえられた、数 $\mu\text{m}$ 以上の乳化液滴からなるエマルジョンの1~20%を先に酸性状態で乳化重合し、えられたシリコーンゴムをシードとしてその存在下で残りのエマルジョンを追加して重合する。このようにしてえられたシリコーンゴムは、乳化剤の量により平均粒子径が20~100nmで、かつ粒子径分布の変動係数が60%以下に制御可能である。さらに好ましい方法は、該多段重合において、シリコーンゴムのシードの代わりに、後述するグラフト重合時に用いるビニル系単量体(例えばスチレン、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルなど)を通常の乳化重合法により(共)重合してなるビニル系(共)重合体を用いて同様の多段重合を行なうと、えられるシリコーンゴム(変性シリコーンゴム)の平均粒子径は乳化剤量により10~100nmでかつ粒子径分布の変動係数が50%以下に制御可能である。

【0038】前記数 $\mu\text{m}$ 以上の乳化液滴は、ホモキサーなど高速攪拌機を使用することにより調製することができる。

【0039】また、これらの方法で使用される乳化剤は、酸性領域でも乳化剤として活性を失わないものであり、かかる乳化剤の例としては、たとえばアルキルベン

ゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、(ジ)アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウムなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0040】酸性状態は、系に硫酸や塩酸などの無機酸やアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸を添加してpHを1~3にするのが重合速度が適度である点から好ましい。

【0041】シリコーンゴムを形成させる重合温度は60~120℃、さらには70~100℃であるのが、重合速度が適度である点から好ましい。

【0042】かくしてラテックス状シリコーンゴム(A)がえられるが、酸性状態では、シリコーンゴムの骨格を形成しているSi-O-Si結合は切断と生成の平衡状態にあり、この平衡は温度によって変化するので、シリコーンゴム鎖の安定化のために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液の添加により中和することが好ましい。さらには、該平衡は、低温になるほど生成側により、高分子量または高架橋度のものが生成しやすくなるので、高分子量または高架橋度のものをえるためには、シリコーンゴムを形成させる際の重合を60℃以上で行ったあと室温程度に冷却して5~100時間程度保持してから中和することが好ましい。

【0043】本発明に使用されるラテックス状アクリル系中空ゴム(B)とは、前述のごとく、(メタ)アクリル系単量体単位を50%以上さらには60%以上含有し、かつTgが0℃以下であり、ゴム粒子の内部にゴム成分非充填部(空隙)を有するものである。

【0044】中空ゴムラテックスは乳化重合法で製造することが製造の容易性から好ましい。中空ゴムラテックスを合成する乳化重合法はいくつかある。例えば、

(a) W/O/W(O:親油性、W:親水性)エマルジョンを合成し、O層のモノマーを重合させる方法、

(b) 膨潤性のコアを有するコア・シェル粒子をシェル層のTg(ガラス転移温度)以上の温度で膨潤させて中空化する方、(c)溶解度パラメータの異なるポリマーの二段重合による方法、(d)架橋性モノマーと親水性モノマーを含む重合性モノマーと油性物質を水中で微分散させてO/Wエマルジョンをつくり、モノマーを重合して油性物質を除去する方法、(e)粒子中に共重合されているカルボン酸の酸、アルカリ条件下における粒子中での移動を利用する方法等が知られている(「合成ラテックスの応用」杉村孝明ら 頁285)。本発明のアクリル系中空ゴム粒子はいずれの方法で製造してもよく特に方法は限定しない。前記中空ゴム粒子を合成する乳化重合において、シード重合法を用いる場合、シード重合体としては、特に限定はなく、たとえばジエン系ゴ

ム、アクリル系ゴム、シリコン系ゴム、オレフィン系ゴムなどのゴム、アクリル酸ブチルスチレン共重合体、アクリル酸エチルスチレン共重合体などの半硬質重合体やスチレン-メチルメタクリレート共重合体などの硬質重合体などをあげることができる。これらの重合体は、分子量を小さくするためにモードデシルメルカプタン、 $n$ -ドデシルメルカプタンなどの連鎖移動剤を用いて重合されたものが、中空化しやすい点で好ましい。本発明に用いられるアクリル系中空ゴム粒子は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体およびその他の共重合可能な単量体などの単量体混合物をラジカル重合開始剤および要すれば連鎖移動剤も用いて前期製造方法にて重合することができる。

【0045】前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体とはアクリル系中空ゴムの主骨格を形成する成分である。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどの炭素数1~12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリルなどの炭素数4~12のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルがあげられる。これらの単量体は単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。これらのなかでは、得られる重合体のガラス転移温度の低さおよび経済性の点から、アクリル酸ブチルを40~100%、さらには60~100%含むものが好ましく、また、残りの共重合成分としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどが好ましい。前記分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体は、アクリル系中空ゴム粒子に架橋構造を導入し、ネットワーク構造を形成してゴム弾性を発現させるとともに、後述するビニル系単量体とのグラフト活性点を提供するために使用される成分である。該多官能性単量体の具体例としては、フタル酸ジアリル、シアマル酸トリアリル、イソシアマル酸トリアリル、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。これらのなかでは架橋効率およびグラフト効率がよいという点からメタクリル酸アリル、シアマル酸トリアリル、イソシアマル酸トリアリル、フタル酸ジアリルが好ましい。前記その他の共重合可能な単量体は、得られるアクリル系中空ゴムの屈折率などを調整するための単量体である。その具体例としては、たとえばメタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸エステル単量体、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体、アクリ

ロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、トリメチルビニルシランなどのケイ素含有ビニル単量体などがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0046】前記ラテックス状アクリル系中空ゴムを製造する場合の好ましい単量体の使用割合は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体が66.5~99.8%、さらには85~99.8%、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体が0.2~10%、さらには0.2~5%およびその他の共重合可能な単量体が0~23.4%、さらには0~14.9%であり、これらの合計が100%となるように使用される。前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の使用割合が少なすぎる場合には、ゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低下することとなり、多すぎる場合には、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体の割合が少なくなりすぎ、用いた効果が発揮できず、耐衝撃性が低くなる傾向が生じる。また、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体の使用割合が少なすぎる場合、多すぎる場合、いずれも耐衝撃性が低下する傾向がある。なお、その他の共重合可能な単量体は、屈折率や耐衝撃性の調整などのために使用される成分であるが、使用することによる効果をうるためには0.1%以上使用するのが好ましい。

【0047】前記アクリル系中空ゴムの乳化重合で使用される、ラジカル重合開始剤や、要すれば使用される連鎖移動剤は通常のラジカル重合で用いられるものであれば特に限定されない。

【0048】ラジカル重合開始剤の具体例としては、クメンハイドロパーオキシド、 $t$ -ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、 $t$ -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ- $t$ -ブチルパーオキシド、 $t$ -ブチルパーオキシラウレイト、ラウロイルパーオキシド、コハク酸パーオキシド、シクロヘキサンノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシドなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などがあげられる。このうち、反応性の高さから有機過酸化物または無機過酸化物が特に好ましい。

【0049】前記有機過酸化物または無機過酸化物を用いる場合、硫酸第一鉄/グルコース/ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄/デキストロース/ピロリン酸ナトリウム、または硫酸第一鉄/ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート/エチレンジエアミン酢酸塩など混合物を還元剤として併用することができる。還元剤の併用は、重合温度を低くできることから特に好ましい。

【0050】これらのラジカル重合開始剤の使用量は、用いられる単量体混合物100部に対して、通常、0.005～10部、好ましくは0.01～5部であり、さらに好ましくは0.02～2部である。

【0051】ラジカル重合開始剤の量があまりにも少ない場合、重合速度が低くなり、生産効率が悪くなる傾向にあり、また、あまりにも多い場合には、得られる重合体の分子量が低下し、耐衝撃性が低くなる傾向にある。

【0052】連鎖移動剤の具体例としては、 $\alpha$ -デシルメルカプタン、 $n$ -オクチルメルカプタン、 $n$ -テトラデシルメルカプタン、 $n$ -ヘキシルメルカプタンなどがあげられる。

【0053】連鎖移動剤は任意成分であるが、使用する場合の使用量は、耐衝撃性の発現の点から単量体混合物100部に対して0.001～5部であることが好ましい。また前記乳化重合を行う際に用いられる乳化剤は、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、(ジ)アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ロジン酸カリウム、ロジン酸ナトリウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムなどを使用できる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。中空ゴム粒子の空隙はゴムラテックスをエボキシ樹脂で包埋した後、四酸化ルテニウムなどで染色してTEM観察で確認ができる。またマイクロトラックUPAなどによりゴムラテックスの粒子径を正確に求めた後、同じゴムラテックスの濁度を測定することによって空隙率(ゴム粒子中の平均空隙体積/ゴム粒子の平均体積(%))を算出することができる。ラテックス状態での中空ゴムの空隙率は成型体の耐衝撃性改良効果の点から3～90%、好ましくは10～60%である。空隙率が小さすぎても、大きすぎても、いずれも耐衝撃性の改良効果が小さくなる傾向がある。

【0054】ラテックス状アクリル系中空ゴムとしては、通常、固形分(120℃、1時間の乾燥後測定)濃度10～50%のものが使用され、20～40%のものが後述する共肥大化操作で、粒子径が制御し易いという点から好ましい。

【0055】アクリル系中空ゴム粒子の大きさとしては、平均粒子径10～200nm、さらには20～150nmであるのが、後述する共肥大化操作によって共肥大化させやすい点から好ましい。また、ラテックス状アクリル系中空ゴム(B)中のゴム粒子に含まれる溶剤不溶分量(ゲル含有量:サンプルを室温でトルエンに24時間浸漬し、12000rpmで1時間遠心分離したときのトルエン不溶分の重量分率)は、70%以上、さらには80%以上であるのが、衝撃強度の発現の点から好

ましい。上限は100%である。

【0056】ラテックス状シリコンゴム(A)とラテックス状アクリル系中空ゴム(B)の使用割合は、本発明の熱可塑性樹脂に高い耐衝撃性を与えるという効果がえられる範囲である、シリコン(ポリオルガノシロキサン)量が全ゴム(シリコンゴムとアクリル系ゴム)成分中の1～90%、さらには1～50%、とくには1～20%が好ましい。全ゴム成分中のシリコン量が少なすぎるばあい、または多すぎるばあいには、いずれも熱可塑性樹脂の耐衝撃性の向上が充分でなくなる傾向がある。

【0057】なお、シリコン量が50%をこえる場合、シリコンゴム中にグラフト活性点があること、すなわち、後述するビニル系単量体の重合でグラフト共重合体が生成することが耐衝撃性の発現の点から好ましい。また、アクリル系中空ゴムには、シリコン量に関わらずグラフト活性点を有することが耐衝撃性の点から好ましい。

【0058】前記全ゴムラテックスの固形分濃度としては10～50%、さらには20～40%であるのが後述する凝集共肥大化の容易さの点から好ましい。

【0059】前記全ゴムラテックスの存在下にビニル系単量体を重合させるにあたり、その重合開始前または重合中に凝集共肥大化させることにより、本発明のゴム変性樹脂がえられる。

【0060】前記ゴム変性樹脂は、前述したように、  
(1)ラテックス状シリコンゴム(A)中のシリコンゴムとラテックス状アクリル系中空ゴム(B)中のアクリル系中空ゴムが凝集共肥大した粒子にビニル系単量体がグラフト重合したグラフト共重合体粒子、または  
(2)ラテックス状シリコンゴム(A)中のシリコンゴムにビニル系単量体がグラフト重合したグラフト共重合体粒子(シリコンゴムにグラフト活性点がないばあい、シリコンゴムとビニル系重合体が物理的に共存した粒子)とラテックス状アクリル系中空ゴム(B)中のアクリル系中空ゴム粒子にビニル系単量体がグラフト重合したグラフト共重合体粒子(アクリル系ゴムにグラフト活性点がないばあい、アクリル系ゴムとビニル系重合体が物理的に共存した粒子)が凝集共肥大した粒子を含有した樹脂粒子からなり、その樹脂粒子の平均粒子径としては100nm以上、さらには120nm以上のものが好ましく、また1000nm以下、さらには800nm以下のものが好ましい。100nm未満のばあい、および1000nmをこえるばあいは、いずれも耐衝撃性が低下する傾向にある。ゴム変性樹脂の溶剤不溶分量は40%以上が好ましく、さらには70%以上、とくには80%以上が好ましい。

【0061】なお、凝集共肥大化とは、2種以上の異なる化学組成の重合体粒子を同一系中で同時に凝集させて肥大させることを示す。

【0062】前記凝集共肥大化は、たとえばビニル系単量体を重合する工程の前または工程の途中でラテックスに硫酸ナトリウムなどの無機塩、塩酸などの無機酸、酢酸などの有機酸、特開昭50-25655公報、特開平8-12703号公報、特開平8-12704号公報などに記載された不飽和酸単量体と（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体などとの共重合によってえられる非架橋の酸基含有共重合体ラテックスなどを添加するなどの一般的な方法により行なうことができる。ゴム変性樹脂粒子の平均粒子径が100～400nmのものをえるには、無機塩、無機酸、有機酸を用いるのが好ましく、とくに無機塩を用いることが共肥大化終了後に系のpHを調整する手間が省けることから好ましい。平均粒子径が300～1000nmのものをえるには酸基含有共重合体ラテックスを用いることが好ましい。前記無機塩、無機酸、有機酸を使用するばあい、その使用量は混合ラテックス100部（固形分）に対して、0.1～5部、さらには0.2～4部、とくには0.3～3部であることが好ましい。使用量が少なすぎるばあい、凝集共肥大化しにくい傾向にあり、多すぎるばあいには凝塊物の生成が起りやすくなるため、工業的な生産に適さなくなる傾向にある。

【0063】前記酸基含有共重合体ラテックスを使用するばあい、その使用量は混合ラテックス100部（固形分）に対して、0.1～10部、さらには0.2～5部であることが好ましい。使用量が少なすぎるばあいには実質的に凝集肥大が起りにくくなる傾向にあり、使用量が多すぎるばあいには耐衝撃性が低下するなど好ましくない現象が生じやすくなる。

【0064】前記凝集共肥大化するために、無機塩、無機酸、有機酸または酸基含有共重合体ラテックスを添加する時期は、前記ビニル系単量体を重合する前または重合中に凝集共肥大化が起こればとくに限定されないが、重合前ないし重合に使用するビニル系単量体の90%が重合するまで、さらには重合に使用するビニル系単量体の10%以上が重合した時点ないし重合に使用するビニル系単量体の70%が重合するまで、とくには重合に使用するビニル系単量体の10%以上が重合した時点ないし重合に使用するビニル系単量体の50%が重合するまでであることが、耐衝撃性の発現という点で好ましい。

【0065】凝集共肥大化の処理温度は、30～90℃、さらには40～80℃が、凝集共肥大化粒子の粒子径を制御しやすい点で好ましい。

【0066】前記全ゴムラテックス存在下に重合せしめられるビニル系単量体は、ゴム変性樹脂が熱可塑性樹脂と配合され成形されたばあいに熱可塑性樹脂との相溶性を高め、熱可塑性樹脂中にゴム変性樹脂を均一に分散させるために使用される成分である。前記ビニル系単量体の具体例としては、経済的な面および効果の点から、たとえばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチ

レン、ジビニルベンゼンのような芳香族ビニル単量体、アクリロニトリルやメタクリロニトリルのようなシアン化ビニル単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンのようなハロゲン化ビニル系単量体、メタクリル酸単量体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3ブチレングリコールなどのメタクリル酸エステル単量体、アクリル酸単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシブチルなどのアクリル酸エステル単量体など好ましくあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。また、多段階で1種、2種以上のビニル系単量体を重合してもよい。

【0067】前記ビニル系単量体の使用量は、全ゴムラテックス（固形分）40～98部、さらには60～95部、とくに80～92部に対して、2～60部、さらには5～40部、とくに8～20部を合計量が100部になるように使用することが好ましい。前記ビニル系単量体の使用量が多すぎるばあいにはゴム成分の含有量が少なくなりすぎて十分な耐衝撃性が発現されなくなる傾向が生じ、少なすぎるばあいにはゴム変性樹脂の粉体状態が悪くなり取り扱いが困難になる傾向がある。

【0068】前記ビニル系単量体の重合は、通常の乳化重合法を用いることにより行うことができ、ラジカル重合開始剤、要すれば用いられる連鎖移動剤、さらには要すれば添加される乳化剤は、前記アクリル系中空ゴムラテックスで使用されるものでよく、使用量の制限も同じ制限が適用される。

【0069】重合後のゴム変性樹脂はラテックスからポリマーを分離して使用してもよく、ラテックスのまま使用してもよい。ポリマーを分離する方法としては、通常の方法、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸などの無機酸および有機酸を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水、乾燥する方法があげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

【0070】このようにしてえられたゴム変性樹脂（ポリマーを分離したものまたはラテックスのままのもの）は、各種の熱可塑性樹脂に配合され、耐衝撃性が改善された熱可塑性樹脂組成物がえられる。

【0071】前記熱可塑性樹脂の好ましい具体例としては、耐衝撃性が発現しやすい点から、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、ポリカー

ボネート、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、1, 4-シクロヘキサジメタノール変性ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ブタジエンゴム/スチレン共重合体(HIPS樹脂)、ブタジエンゴム/スチレン/アクリロニトリル共重合体(ABS樹脂)、アクリル系ゴム/スチレン/アクリロニトリル共重合体(AAS樹脂)、エチレン-プロピレン共重合体ゴム/スチレン/アクリロニトリル共重合体(AES樹脂)、ポリフェニレンエーテルなどがあげられる。これらの熱可塑性樹脂は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。2種以上併用する場合の具体例としては、ポリカーボネート5～95%とHIPS樹脂またはABS樹脂またはAAS樹脂またはAES樹脂5～95%とを合計量が100%になるように混合した樹脂、ポリカーボネート5～95%とポリエチレンテレフタレートまたはポリブチレンテレフタレート5～95%とを合計量が100%になるように混合した樹脂があげられる。

【0072】熱可塑性樹脂100部に対するゴム変性樹脂の添加量は、0.1～150部であり、好ましくは0.5～120部が物性バランスの点から好ましい。前記添加量が少なすぎるばあいには、熱可塑性樹脂の耐衝撃性が充分向上せず、多すぎるばあいには、熱可塑性樹脂の剛性や表面硬度などの特性を維持することが難しくなる。

【0073】前記ラテックスからポリマーが分離されたゴム変性樹脂粉末と熱可塑性樹脂との混合は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどで混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなどで熔融混練することにより行うことができる。

【0074】このとき、通常使用される配合剤、すなわち可塑剤、安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子加工助剤、高分子滑剤、滴下防止剤などを配合することができる。たとえば、難燃剤の好ましい具体例は、トリフェニルホスフェート、縮合リン酸エステル、安定化赤リンなどのリン系化合物やフェニル基含有ポリオルガノシロキサン系共重合体などのシリコン系化合物などがあげられ、高分子加工助剤の好ましい具体例は、メタクリル酸メチル-アクリル酸ブチル共重合体などのメタクリレート系(共)重合体などがあげられ、滴下防止剤の好ましい具体例は、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂があげられる。これらの配合剤の好ましい使用量は、効果-コストのバランスの点から熱可塑性樹脂100部に対

成分	量(部)
純水	189
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)	0.5

を仕込んだ。つぎに、系をチッ素置換しながら70℃に昇温し、純水1部と過硫酸カリウム(KPS)0.02

成分	量(部)
----	------

して、0.1～30部、さらには0.2～20部、とくには0.5～10部である。

【0075】前記熱可塑性樹脂が乳化重合法で製造されるばあいには、該熱可塑性樹脂のラテックスとゴム変性樹脂のラテックスとをいずれもラテックスの状態でブレンドしたのち、共凝固させることにより熱可塑性樹脂組成物をうることも可能である。

【0076】えられた熱可塑性樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、たとえば、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

【0077】えられた成形品は従来の耐衝撃改質剤を使用したものに比べて、耐衝撃性にすぐれたものになる。

【0078】

【実施例】つぎに本発明を実施例にもとづき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0079】なお、以下の実施例および比較例における評価は、つぎの方法にしたがって行った。

〔ラテックスの固形分濃度(加熱乾燥残分)および重合転化率〕反応後のラテックスのサンプルを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形分濃度(加熱乾燥残分)を求めて、(固形量/仕込み単量体量)×100(%)で算出した。

〔平均粒子径〕測定装置として、リード&ノースラップインストルメント(LEED&NORTHROP INSTRUMENTS)社製のMICROTRAC UPAを用いて、光散乱法により体積平均粒子径(nm)および粒子径分布の変動係数(標準偏差/体積平均粒子径(%))を測定した。

〔溶剤不溶分量(ゲル含有量)〕ラテックスを50℃で75時間乾燥させ、そののち、室温で減圧乾燥を8時間して測定用試料をえた。試料を室温でトルエンに24時間浸漬し、12000rpmで60分間遠心分離し、試料中のトルエン不溶分の重量分率を算定した。

〔アイゾット衝撃強度〕ASTM D-256に準じて、-30℃、0℃、10℃および23℃でノッチつき1/4インチバーまたは1/8インチバーを用いて測定した。

〔難燃性〕UL94V試験により評価した。

【0080】(製造例1)

〔ラテックス状シリコンゴム(A-1)の製造〕攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、

量(部)

189

0.5

部を添加してから、つづいて

量(部)

スチレン (ST)

0.7

メタクリル酸ブチル (BMA)

1.3

からなる混合液を一括添加して、1時間攪拌して重合を完結させて、ST-BMA共重合体のラテックスをえた。重合転化率は99%であった。えられたラテックスの固形分含有率は1.0%、平均粒子径10nmであった。また、このときの変動係数は38%であった。ST

-BMA共重合体の溶剤不溶分量は0%であった。

【0081】別途、つぎの成分からなる混合物をホモミキサーで10000rpmで5分間攪拌してシリコーンゴム形成成分のエマルジョンを調製した。

【0082】

成分	量 (部)
純水	70
SDBS	0.5
オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4)	94
ビニルトリエトキシシラン (VTES)	2
テトラエトキシシラン (TEOS)	2

つづいて、ST-BMA共重合体を含むラテックスを80℃に保ち、系にドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) 2部と純水18部を添加して系のpHを1.7にしたのち、上記シリコーンゴム形成成分のエマルジョンを一括で添加した後6時間攪拌を続けたのち、25℃に冷却して20時間放置した。その後、水酸化ナトリウムでpHを8.4にして重合を終了し、ラテックス状シリコーンゴム (A-1) をえた。シリコーンゴム形成成分の重合転化率は85%であった。えられたラテックス (A

-1) の固形分濃度は23%、平均粒子径90nm、粒子径分布の変動係数39%、溶剤不溶分量71%であった。該ラテックス状シリコーンゴム中のシリコーンゴムは仕込み量および転化率からシリコーン成分98%およびST-BMA共重合体成分2%からなる。

【0083】(製造例2)

[ラテックス状アクリル中空ゴム (B-1) の製造] 攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに

成分	量 (部)
純水	200
オレイン酸ナトリウム	32

を一括して仕込んだ。

で昇温させ、60℃到達後、

【0084】系を攪拌しながらチッ素気流下に60℃ま

成分	量 (部)
BA	8
St	2
t-ドデシルメルカプタン (t-DM)	3

からなる混合物を一括添加して、そののちパラメentanハイドロパーオキサイド0.0104部を添加して60

℃で1時間攪拌をつづけた。そののち

成分	量 (部)
BA	72
St	18
t-ドデシルメルカプタン (t-DM)	27
パラメンタハイドロパーオキサイド	0.0936

からなる混合物を3時間かけて滴下し、滴下後2時間攪拌をして重合を終了し、シードラテックス (S-1) をえた。重合転化率は95%であった。えられたラテック

スは、固形分濃度28%、平均粒子径18nmであった。

【0085】

成分	量 (部)
純水	146
シードラテックス (S-1)	2
過硫酸カリウム (KPS)	0.39

を一括して仕込んだ。

で昇温させ、50℃到達後、

【0086】系を攪拌しながらチッ素気流下に50℃ま

成分	量 (部)
BA	98
メタクリルサンアリル (A1MA)	0.98

ラウリル硫酸ナトリウム

0.6

純水

54

からなる混合物をホモジナイザーにより微分散した後、5.5時間かけて滴下した。滴下終了後、KPS0.049部を加えさらに3時間攪拌し、ラテックス状アクリル中空ゴム(B-1)を得た。重合転化率は99%であった。えられたラテックスは、固形分濃度33%、平均粒子径80nm、粒子径分布の変動係数28%、溶剤不

溶分量96%、空隙率は60%であった。

【0087】(製造例3)

[ラテックス状アクリルゴム(B-2)の製造]攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに

成分

量(部)

純水

200

オレイン酸ナトリウム

1.3

を一括して仕込んだ。

で昇温させ、70℃到達後、

【0088】系を攪拌しながらチッ素気流下に70℃ま

成分

量(部)

BA

4

メタクリル酸アリル(A1MA)

0.04

からなる混合物を一括添加して、そののち過硫酸カリウム(KPS)0.05部を添加して70℃で1時間攪拌をつづけた。そののち、次の混合物を5時間かけて滴下

し、滴下後1時間攪拌をして重合を終了した。。

【0089】

成分

量(部)

BA

96

A1MA

0.96

重合転化率は99%であった。えられたラテックスは、固形分濃度33%、平均粒子径80nm、粒子径分布の変動係数28%、溶剤不溶分量96%であった。

【0090】(実施例1)攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに

成分

量(部)

純水

240

ラテックス状シリコーンゴム(A-1)(固形分)

11.9

ラテックス状アクリル中空ゴム(B-1)(固形分)

73.1

を一括して仕込んだ。系を攪拌しながらチッ素気流下に70℃まで昇温し、70℃到達後、KPS0.03部を加えた。ついで、メタクリル酸メチル(MMA)15部を1時間かけて滴下した。但し、3部滴下したところで、凝集共肥大化のため硫酸ナトリウム(SS)1.2部添加した。滴下終了後、さらに1時間攪拌を続けて重合を終了し、ゴム変性樹脂(I)のラテックスえた。重合転化率は99%であった。えられたゴム変性樹脂粒子の平均粒子径は185nmであり、溶剤不溶分量は90%であった。

をブレンドし、50mm単軸押出機(田辺プラスチック機械株式会社製:VS50-26型)で熔融混練しペレットを製造した。えられたペレットをシリンダー温度195℃に設定した射出成形機(東芝製:IS-170G)を用いて1/4インチアイゾット試験片を作製した。アイゾット試験結果を表1に示す。

【0093】(実施例2)実施例1において、凝集共肥大化のため硫酸ナトリウム(SS)1.2部の追加時期をMMA3部滴下したところの変わりにKPS添加前に変更したほかは、実施例1と同様にして、ゴム変性樹脂(II)からなる粉末をえた。重合転化率は99%であり、ゴム変性樹脂粒子の平均粒子径は180nm、溶剤不溶分量は89%であった。

【0091】つぎに、えられたラテックスを純水で固形分が15%になるように希釈したのち、塩化カルシウム2部を加えて凝固させ、さらに凝固スラリーを一旦80℃まで加温して冷却後、脱水して乾燥してゴム変性樹脂(I)からなる粉末を得た。

【0094】ゴム変性樹脂(I)の代わりにゴム変性樹脂(II)を用いたほかは実施例1と同様にしてアイゾット試験をした。結果を表1に示す。

【0095】(比較例1)

【0092】重合度800の塩化ビニル樹脂100部にゴム変性樹脂(I)6.0部、オクチルスズメルカプタイド3.0部、ステアリアルアルコール1.0部、ステアリン酸アミド0.5部、モンタン酸ジオールエステル0.5部、酸化チタン0.5部、高分子加工助剤(鐘淵化学工業株式会社製:カネエースPA20)1.0部と

[凝集共肥大化しない場合]実施例1において、SSを添加しないほかは、実施例1と同様にしてゴム変性樹脂(I')からなる粉末をえた。重合転化率は99%であり、ゴム変性樹脂粒子の平均粒子径は85nm、溶剤不

溶分量は89%であった。

【0096】ゴム変性樹脂 ( I ) の代わりにゴム変性樹脂 ( I' ) を用いた場合は実施例1と同様にしてアイゾット試験をした。結果を表1に示す。

【0097】( 比較例2 )

〔中空化していないアクリルゴムの使用〕実施例1において、アクリル中空ゴムラテックス ( B-1 ) の代わりに中空化していないアクリルゴムラテックス ( B-2 ) を用いた場合は、実施例1と同様にして、ゴム変性樹脂

( I I' ) からなる粉末をえた。重合転化率は99%であり、ゴム変性樹脂粒子の平均粒子径は183nm、溶剤不溶分量は91%であった。

【0098】ゴム変性樹脂 ( I ) の代わりにグラフト共重合体粒子 ( I I' ) を用いた場合は実施例1と同様にしてアイゾット試験をした。結果を表1に示す。

【0099】

【表1】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
アイゾット強度 ( kJ/m <sup>2</sup> )	23℃	70	65	14	32
	0℃	13	12	6	10

表1に示された結果から、本発明のゴム変性樹脂を塩化ビニル樹脂の耐衝撃改質剤として用いた場合に高い耐衝撃性改良効果が発現されることがわかる。

【0100】( 実施例3 ) 重量平均分子量23000の2, 2-ビス ( 4-ヒドロキシフェニル ) プロパンをビスフェノール成分とするポリカーボネート樹脂100部に対して、実施例1でえられたゴム変性樹脂 ( I ) を4部、フェノール系安定剤 ( ゼネカ ( ZENECA ) 製トパノールCA ) 0. 3部、リン系安定剤 ( 旭電化工業株式会社製アデカスタブPEP36 ) 0. 3部を配合し、40mm単軸押出機 ( 田畑機械株式会社製HW-40-28 ) で熔融混練してペレットを得た。得られたペレ

ットを110℃にて5時間以上乾燥後、シリンダー温度290℃に設定した射出成形機 ( 株式会社ファナック ( FANUC ) 製FAS100B ) で1/4インチアイゾット試験片を作製して、アイゾット試験をした。結果を表2に示す。

【0101】( 比較例3 ) 実施例3において、ゴム変性樹脂 ( I ) の代わりに比較例2でえられたグラフト共重合体粒子 ( I I' ) を用いた場合は実施例4と同様にしてアイゾット試験をした。結果を表2に示す。

【0102】

【表2】

		実施例3	比較例3
アイゾット強度 ( kJ/m <sup>2</sup> )	10℃	54	41
	0℃	29	18

表2に示された結果から、本発明のゴム変性樹脂をポリカーボネート樹脂の耐衝撃改質剤として用いた場合に、シリコンゴムと中空化していないアクリルゴムとを共肥大したグラフト共重合体粒子を用いた場合に比べて高い耐衝撃性改良効果を発現することがわかる。

【0103】( 実施例4～5 ) 実施例1のゴム変性樹脂 ( I ) の製造において、ラテックス状シリコンゴム ( A-1 ) の量を18部 ( 固形分 ) 、ラテックス状アクリル中空ゴム ( B-1 ) の量を72部 ( 固形分 ) 、MMAの量を10部、SS量を1. 7部に変更した場合は実施例1と同様にしてゴム変性樹脂 ( I I I ) のラテックスをえた。MMAの重合転化率は、99%であった。ゴム変性樹脂粒子の平均粒子径は190nmであり、溶剤不溶分量は87%であった。えられたラテックスを実施例1と同様に凝固処理してゴム変性樹脂 ( I I I ) からなる粉末をえた。

【0104】えられたゴム変性樹脂 ( I I I ) を用いて表3に示す配合物を2軸押出機 ( 日本製鋼所 ( 株 ) 製T

EX44S) で熔融混練してペレットを得た。得られたペレットを110℃にて5時間以上乾燥後、シリンダー温度280℃に設定した射出成形機 ( ( 株 ) ファナック ( FANUC ) 製FAS100B) で1/8インチアイゾット試験片、1/16インチ難燃評価用試験片を作製して、アイゾット試験および難燃性評価をした。結果を表3に示す。

【0105】( 比較例4～5 ) 比較例4として、実施例4において、ゴム変性樹脂 ( I ) の代わりにシリコン系難燃剤KR-219と置き換え、KR-219の使用量を8部にした場合は実施例4と同様にした。比較例5として、実施例4において、ゴム変性樹脂 ( I ) およびシリコン系難燃剤を用いない場合は実施例4と同様にした。アイゾット試験および難燃性評価の結果を表3に示す。

【0106】( 比較例6～7 ) 比較例6として、実施例5において、ゴム変性樹脂 ( I ) を用いない場合は実施例5と同様にした。比較例7として、実施例5におい

て、ゴム変性樹脂 ( I ) およびリン系難燃剤のトリフェニルホスフェートを用いない場合は実施例 5 と同様にした。アイゾット試験および難燃性評価の結果を表 3 に示

す。  
【 0107 】  
【 表 3 】

		実施例 4	実施例 5	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
熱可塑性樹脂	PC	90	70	90	90	70	70
	PET	10	30	10	10	30	30
耐衝撃性改質剤	ゴム変性樹脂 ( I )	2	3.5	0	0	0	0
難燃剤	KR-219	6	0	8	0	0	0
	トリフェニルホスフェート	0	5	0	0	5	0
滴下防止剤	PTFE	0.5	0.3	0.5	0.5	0.3	0.3
安定剤	AO-60	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
	PEP-36	0.1	0.3	0.1	0.1	0.3	0.3
アイゾット強度 ( kJ/m <sup>2</sup> ) : 23℃		82	38	8	36	8	9
UL94 V		V-1	V-0	V-1	規格外	V-0	規格外

なお、表中の PC は、重量平均分子量 23000 の 2, 2-ビス ( 4-ヒドロキシフェニル ) プロパンをビスフェノール成分とするポリカーボネート樹脂、PET は対数粘度 0.75 のポリエチレンテレフタレート樹脂、KR-219 は信越化学 ( 株 ) 製シリコン系難燃剤 KR-219、PTFE はポリテトラフルオロエチレン、AO-60 はフェノール系安定剤 ( 旭電化工業株式会社製 アデカスラブ AO-60、PEP36 はリン系安定剤 ( 旭電化工業株式会社製 アデカスラブ PEP36 ) を示す。

【 0108 】表 3 に示された結果から、本発明のゴム変性樹脂はシリコン系難燃剤またはリン系難燃剤で難燃化したポリカーボネート／ポリエチレンテレフタレート混合樹脂の難燃レベルを維持しながら、耐衝撃性の改良が可能なことがわかる。

【 0109 】( 実施例 6 ) ポリカーボネート樹脂 ( 日本ゼンイープラスチック株式会社製 レキサン 121 ) 70 部、ABS 樹脂 ( 三井化学株式会社製 サンタック AT05 ) 30 部、実施例 1 でえられたゴム変性樹脂 ( I ) を

4 部、フェノール系安定剤 ( ゼネカ ( ZENECA ) 製 トパノール CA ) 0.3 部、リン系安定剤 ( 旭電化工業株式会社製 アデカスラブ PEP36 ) 0.3 部を配合し、40mm 単軸押出機 ( 田畑機械株式会社製 HW-40-28 ) で熔融混練してペレットを得た。得られたペレットを 110℃ にて 5 時間以上乾燥後、シリンダー温度 260℃ に設定した射出成形機 ( 株式会社 ファナック ( FANUC ) 製 FAS100B ) で 1/4 インチアイゾット試験片を作製して、アイゾット試験をした。結果を表 4 に示す。

【 0110 】( 比較例 8 ) 実施例 6 において、ゴム変性樹脂 ( I ) を用いない場合は実施例 6 と同様にアイゾット試験をした。結果を表 4 に示す。

【 0111 】( 比較例 9 ) 実施例 6 において、ゴム変性樹脂 ( I ) の代わりに比較例 2 でえられたグラフト共重合体粒子 ( I I ' ) を用いた場合は実施例 6 と同様にアイゾット試験をした。結果を表 4 に示す。

【 0112 】  
【 表 4 】

		実施例 6	比較例 8	比較例 9
アイゾット強度 ( kJ/m <sup>2</sup> )	10℃	39	22	33
	-30℃	13	7	10

表 4 の結果から、本発明のゴム変性樹脂はポリカーボネート／ABS 混合樹脂においても耐衝撃性改良効果を示すことがわかる。

【 0113 】

【 発明の効果 】本発明によれば、シリコンゴムラテックスとアクリル系中空ゴムラテックスの存在下にビニル

系単量体を重合させるにあたり、その重合開始前、または重合中に重合体粒子を凝集共肥大化させることにより、熱可塑性樹脂の改質剤に利用できるゴム変性樹脂をうることができる。該ゴム変性樹脂と熱可塑性樹脂との配合物からなる熱可塑性樹脂組成物は耐衝撃性にすぐれたものである。

フロントページの続き

( 72 ) 発明者 高木 彰

兵庫県高砂市高砂町宮前町 1-8 鐘淵化学工業株式会社高砂工業所内

Fターム(参考) 4J002 BC021 BC031 BC061 BC091  
BD031 BD181 BG061 BN071  
BN121 BN151 BN212 CF001  
CG001 CL001  
4J026 AA45 AB44 AC18 BA04 BA10  
BA27 BA30 BA31 CA07 DA04  
DA07 DA14 DA15 DB14 DB15  
FA04 GA06